



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 43 01 470 A 1

⑤1 Int. Cl. 5:
B 01 D 53/36
C 01 B 21/20
B 01 J 23/80
B 01 J 23/78
// B 01 J 21/04, 23/82,
C 07 C 55/14

②1 Aktenzeichen: P 43 01 470.4
②2 Anm ldetag: 21. 1. 93
④3 Offenlegungstag: 28. 7. 94

DE 43 01 470 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Fetzer, Thomas, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Buechele, Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Wistuba, Hermann, Dr., 6800 Mannheim, DE; Otto,
Bernhard, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Buerger, Gert,
Dr., 6800 Mannheim, DE; Pijl, Paul, 6710 Frankenthal,
DE

⑤4 Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid

⑤7 Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid bei Temperaturen von 200 bis 900°C, indem man einen Katalysator, hergestellt durch Vereinigung von CuAl_2O_4 mit Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und Calcinieren bei Temperaturen von 300 bis 1300°C und Drücken von 0,1 bis 200 bar, einsetzt.

DE 43 01 470 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid mit einem Katalysator, hergestellt durch Vereinigung von $R\text{-Al}_2\text{O}_4$, wobei R für ein Element der I., VII. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente steht, mit Zinn, Blei, einem Element der 11. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und Calcinieren bei Temperaturen von 300 bis 1300°C und Drücken von 0,1 bis 200 bar.

Eine Übersicht über die Aktivierungsenergien der katalytischen Zersetzung von Distickstoffmonoxid (Lachgas) an oxidischen Katalysatoren, insbesondere an Mischoxiden, ist aus Catalysis Today 4, 235 bis 251 (1989) bekannt.

Die dort beschriebenen Katalysatoren lassen in Aktivität bzw. Standzeit zu wünschen übrig bzw. enthalten teure Elemente wie Edelmetalle.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid bei Temperaturen von 200 bis 900°C gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Katalysator, hergestellt durch Vereinigung von CuAl_2O_4 mit Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und Calcinieren bei Temperaturen von 300 bis 1300°C und Drücken von 0,1 bis 200 bar, einsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich wie folgt durchführen:

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß man reines Distickstoffmonoxid oder Distickstoffmonoxid enthaltendes Gasgemische oder Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas in einem Ofen oder Wärmetauscher auf die notwendige Reaktortemperatur von in der Regel 200 bis 900°C, bevorzugt 250 bis 800°C, besonders bevorzugt 350 bis 700°C vorheizt und dann durch ein mit dem beschriebenen Katalysator gefülltes Reaktionsrohr leitet. Das Vorheizen des Reaktionsgases kann auch direkt im Reaktionsrohr an einer sich auf Reaktionstemperatur befindlichen vorgeschalteten Inertmaterialsicht erfolgen. Zum Aufheizen des Katalysators und/oder des Inertmaterials kann neben einer externen Wärmequelle auch die Reaktionswärme, die bei der Zersetzung des Distickstoffmonoxids frei wird, verwendet werden.

Distickstoffmonoxid kann in Reinstform, in Gemischen mit Sauerstoff oder Luft, in Gemischen mit Luft, die größere Mengen an Wasser und/oder größere Mengen anderer Stickoxide wie Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid enthalten oder höherer Konzentrationen von Stickoxiden und anderer Gase wie NO_x , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O und Edelgase, insbesondere Abgase aus Adipinsäureanlagen, eingesetzt werden, wobei es selektiv in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden kann, ohne daß andere Stickoxide in nennenswertem Umfang in die Elemente zersetzt werden. Der Gehalt an Stickoxiden NO_x kann in der Regel 0 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 1 bis 40 Vol.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% und der N_2O -Gehalt kann in der Regel 0,01 bis 65 Vol.-%, bevorzugt 1 bis 55 Vol.-%, besonders bevorzugt 5 bis 45 Vol.-% betragen. Es gelingt beispielsweise Distickstoffmonoxid in Gemischen mit z. B. 20% Wasser und 65% Stickstoffdioxid (NO_2) selektiv in die Elemente zu zersetzen.

Als Katalysatoren eignen sich solche, die durch Vereinigung von CuAl_2O_4 mit dem Element als solchem, Oxiden oder Salzen von Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und Calcinieren bei Temperaturen von 300 bis 1300°C und Drücken von 0,1 bis 200 bar hergestellt werden können.

Diese Katalysatoren sind edelmetallfrei (Ag, Au, Pd, Pt) und weisen eine BET-Oberfläche von 1 bis 350 m^2/g auf.

Man kann von einem oxidischen Festkörper, der teilweise oder vollständig — also zu 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% — ein Spinell der Zusammensetzung CuAl_2O_4 in einer Al_2O_3 -Matrix ist, ausgehen und diesen mit gleicher oder höherer Konzentration von Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form vermischen und bei Temperaturen von 300 bis 1300°C, bevorzugt 500 bis 1200°C, besonders bevorzugt 600 bis 1100°C und Drücken von 0,1 bis 200 bar, bevorzugt 0,5 bis 10 bar, besonders bevorzugt bei Normaldruck (Atmosphärendruck) calcinieren.

Das Vermischen kann z. B. durch Versprühen, mechanisches Vermischen, Verrühren, Verkneten, des gemahlten Festkörpers der Zusammensetzung CuAl_2O_4 , bevorzugt in Al_2O_3 , besonders bevorzugt in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder bevorzugt durch Imprägnieren eines ungemahlten Festkörpers der Zusammensetzung CuAl_2O_4 , bevorzugt in Al_2O_3 , besonders bevorzugt in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz (z. B. in Lösung) oder in elementarer Form erfolgen.

Die Freisetzung des Kupfers in elementarer oder oxidischer Form, das in der Regel zur hochdispersen Verteilung führt, kann dadurch induziert werden, daß durch den Calcinierungsschritt die Elemente Zinn, Blei, der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in elementarer, oxidischer oder salzartiger Form das Kupfer im Spinell teilweise (zu > 50 Mol.-%, bevorzugt > 70 Mol.-%, besonders bevorzugt > 90 Mol.-%) oder vollständig (zu 100 Mol.-%) substituiert, wenn der entstehende Spinell thermodynamisch stabiler ist als der Ausgangsspinell CuAl_2O_4 . Der Kupfer- bzw. Kupferoxidgehalt beträgt im einsatzfertigen Katalysator 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%.

Als Elemente der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eignen sich oxidische oder salzartige Verbindungen oder das Element als solches (in metallischer Form). Als salzartige Verbindungen seien beispielsweise Carbonate, Hydroxid, Carboxylat, Halogenide und oxidische Anionen wie Nitrite, Nitrate, Sulfite, Sulfate, Phosphite, Phosphate, Pyrophosphate, Halogenite, Halogenate und basische Carbonate, bevorzugt Carbonate, Hydroxide, Carboxylate, Nitrite, Nitrate, Sulfate, Phosphate und basische Carbonate, besonders

bevorzugt Carbonate, Hydroxide, basische Carbonate und Nitrate, bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 wie Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} , insbesondere Zn^{2+} und Mg^{2+} oder deren Gemische genannt.

Die Herstellung des Ausgangsoxides der Zusammensetzung CuAl_2O_4 , bevorzugt in Form eines Spinelles ist z. B. aus Z. Phys. Chem., 141 (1984), 101 bis 103 bekannt. Vorteilhaft erweist sich die Tränkung eines Al_2O_3 -Trägers mit einer löslichen Verbindung wie einem Salz des Kations R, z. B. einem Nitrit, Nitrat, Sulfit, Sulfat, Carbonat, Hydroxid, Carboxylat, Halogenid, Halogenit und Halogenat und anschließender thermischer Zersetzung des Anions zum Oxid. Eine weitere Möglichkeit ist das Mischen einer Verbindung wie einem Salz des Kations R mit einer sauerstoffhaltigen Aluminiumverbindung, z. B. durch Trocken oder in Suspension, insbesondere durch Sprühtrocknung, Verdichtung des Materials, z. B. durch Verkneten, gegebenenfalls durch Zugabe eines geeigneten Verformungshilfsmittels, Formgebung durch Extrudieren, Trocknung und anschließender Calciniierung zur Bildung des Spinells. Die Calciniertemperatur kann zwischen 300 und 1300°C, bevorzugt zwischen 600 und 1000°C, liegen.

Die Dotierung von hochoberflächigen Aluminiumoxidträgern, d. h. die Bildung vom Mischoxiden, führt zur Erhöhung der thermischen Beständigkeit des Trägers (z. B. DE-A-34 03 328, DE-A-25 00 548, Appl. Catal. 7, 211 bis 220 (1983), J. Catal. 127, 595 bis 604 (1991)). Zusätzlich können die Fremdionen zur katalytischen Aktivität des Katalysators beitragen. Zur Dotierung können im allgemeinen folgende Elemente herangezogen werden: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Metalle der seltenen Erden, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, B, Si, Ge, Sn, Pb, P, Bi. Der Substitutionsgrad von Aluminiumoxid kann z. B. bei 0,01 bis 20 Gew.-% liegen.

Die Partikelgröße der Kupferoxidentkristallite im ungebrauchten Katalysator liegt zwischen 1 und 100 nm, bevorzugt zwischen 3 und 70 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 50 nm. Die Bestimmung der Partikelgröße kann z. B. durch XRD (X-ray diffraction) oder TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten Mesoporen von 2 bis 20 nm und Makroporen von mehr als 20 nm und BET-Oberflächen zwischen 1 und 350 m^2/g , bevorzugt zwischen 10 und 200 m^2/g , besonders bevorzugt zwischen 25 und 150 m^2/g und die Porosität zwischen 0,01 und 0,8 ml/g .

Die bevorzugt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-% Kupferoxid, bezogen auf das Gewicht des Aluminiumoxids. Das spinellbildende Metall liegt in gleicher oder höherer Konzentration als das Kupfer vor (mol/mol).

Die GHSV liegt in der Regel zwischen 500 und 50 000 $\text{NI Gas/l Kat}\cdot\text{h}$, vorzugsweise zwischen 1500 und 20 000 $\text{NI Gas/l Kat}\cdot\text{h}$.

Beispiele

Durchführung der Distickstoffmonoxid-Zersetzung

a) Als Versuchsausrüstung für die adiabatische Verfahrensweise dient ein 800 mm langes Reaktionsrohr aus Hastelloy C, unterteilt in Aufheiz- und Reaktionszone. Der Innendurchmesser beträgt 18 mm. Um den Temperaturverlauf im Rohr messen zu können, wurde ein Innenrohr mit 3,17 mm Außendurchmesser eingesetzt, in dem ein Thermoelement leicht verschoben werden kann. Zur besseren Wärmeübertragung wurde der Reaktor in der Aufheizzone mit Inertmaterial (Steatit) gefüllt.

b) Alternativ kann die Reaktion aber auch unter quasi-isothermen Bedingungen in einem Salzbadreaktor durchgeführt werden. Als Wärmeträger dient eine Salzschnmelze aus 53 Gew.-% KNO_3 , 40 Gew.-% NaNO_2 und 7 Gew.-% NaNO_3 . Die Zersetzung wird in einem 600 mm langen Reaktionsrohr aus Hastelloy C durchgeführt. Der Innendurchmesser beträgt 14 mm. Das Gas wird über eine längere Vorheizstrecke auf Reaktionstemperatur gebracht. Um den Temperaturverlauf im Rohr messen zu können, wurde auch hier ein Innenrohr mit 3,17 mm Außendurchmesser eingesetzt, in dem ein Thermoelement leicht verschoben werden kann.

Getestet wurden jeweils 40 ml Katalysator (Split 1,5 bis 2 mm).

Getestet wurde die N_2O -Zersetzung in einem Gasgemisch, das für das Abgas einer Adipinsäureanlage typisch ist.

Typische Gaszusammensetzung:

N_2O :	23 Vol.-%
NO_2 :	17 Vol.-%
N_2 :	47 Vol.-%
O_2 :	7,5 Vol.-%
H_2O :	3 Vol.-%
CO_2 :	2,5 Vol.-%

GHSV: 4000 $\text{NI Gas/l Kat}\cdot\text{h}$

Herstellung der Katalysatoren

Beispiel 1

Eine Mischung aus 284 g Puralox® SCF (Fa. Condea), 166 g Pural® SB (Fa. Condea) und 100 g CuO (Fa. Merck) wurde mit 20 ml Ameisensäure (gelöst in 140 ml H_2O) 0,75 h verknetet, zu 3 mm Strängen extrudiert, getrocknet und 4 h bei 800°C calciniert.

71,4 g des CuAl_2O_4 enthaltenden Aluminiumoxid-Trägers (Wasseraufnahme: 69,1%) wurden zweimal mit 49 ml einer salpetersauren (pH 3) wäßrigen Lösung, die 32,6 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur belassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 600°C calciniert.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 346 g Puralox® SCF (Fa. Condea), 180 g Pural® SB (Fa. Condea) und 120 g CuO (Fa. Merck) wurde mit 18 ml Ameisensäure (gelöst in 390 ml H_2O) 1 h verknetet, zu 3 mm Strängen extrudiert, getrocknet und 4 h bei 800°C calciniert.

85,2 g des CuAl_2O_4 enthaltenden Aluminiumoxid-Trägers (Wasseraufnahme: 70%) wurden dreimal mit 47 ml einer salpetersauren (pH 2,5) wäßrigen Lösung, die 45,2 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur belassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 288,4 g Puralox® SCF (Fa. Condea), 350 g Pural® SB (Fa. Condea) und 140 g CuO (Fa. Merck) wurde mit 25 ml Ameisensäure (gelöst in 530 ml H_2O) 1 h verknetet, zu 3 mm Strängen extrudiert, getrocknet und 4 h bei 800°C calciniert.

65,9 g des CuAl_2O_4 enthaltenden Aluminiumoxid-Trägers (Wasseraufnahme: 60,3%) wurden zweimal mit 47 ml einer salpetersauren (pH 3,1) wäßrigen Lösung, die 34,7 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur belassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert.

Vergleichsbeispiel 1

Gemäß DE-A-40 29 061 wurde ein Katalysator nachgestellt. 150 g handelsüblicher Aluminiumoxid-Träger (BET-Oberfläche 1,7 m^2/g ; Wasseraufnahme 29,2 Gew.-%) wurde mit 100 ml wäßriger Lösung, die 41,7 g AgNO_3 enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,6 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 1,12 m^2/g .

Vergleichsbeispiel 2

Der in DE-A-35 43 640 bevorzugte Palladiumkatalysator auf alpha-Aluminiumoxid wurde nachgestellt. 200 g alpha-Aluminiumoxid (BET-Oberfläche 20,2 m^2/g) wurden mit NaOH imprägniert und bei 120°C getrocknet. Dieser Träger wurde mit 96 ml einer wäßrigen Natriumtetrachloropalladat-II-Lösung, enthaltend 1,29 g Pd, imprägniert, daraufhin drei Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Pd^{2+} -haltige Träger wurde zur Reduktion des Pd^{2+} mit Hydrazin behandelt. Anschließend wurde der Katalysator chlorfrei gewaschen und bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so erhaltene Katalysator enthielt 0,64 Gew.-% Palladium.

Vergleichsbeispiel 3

Gemäß DE-A-41 28 629 wurde ein Katalysator nachgestellt. 225 g Pural® SB wurden mit 25 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und 12,5 g Ameisensäure 3 h verknetet, versträngt, getrocknet und calciniert. 64,10 g hiervon (BET-Oberfläche 183 m^2/g ; Wasseraufnahme 76 Gew.-%) wurden mit 50,9 ml wäßriger Lösung, die 17,8 g AgNO_3 enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,5 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 156 m^2/g .

Versuchsergebnisse

a) Adiabatisches Verfahren

Katalysator	Laufzeit (h)	Temperatur (°C)	Umsatz (%)
1	1036	480	> 99,9
2	1025	485	> 99,9
3	1013	485	> 99,9
V1	150	610	97,5
V2	112	640	66,5
V3	280	530	> 99,9

Die Versuchsergebnisse (Katalysatoren 1 bis 3) veranschaulichen, daß die neu entwickelten silberfreien Katalysatoren in einem adiabatischen Verfahren gegenüber dem Stand der Technik (Katalysatoren V1 bis V3) sowohl aktiver als auch stabiler sind.

b) Isothermes Verfahren

Katalysator	Laufzeit (h)	Saldbad- temperatur (°C)	N ₂ O-Umsatz (%)
1	48	540	98,0
2	48	540	97,2
3	48	540	97,4
V3	48	540	41,0

Die Versuchsergebnisse (Katalysatoren 1 bis 3) zeigen, daß in einem isothermen Verfahren Aktivitätsunterschiede viel deutlicher erkennbar sind als in einem adiabatischen Verfahren, wo die durch die N₂O-Zersetzung freiwerdende Energie einen hohen Beitrag zur Zersetzung liefert. Die Überlegenheit der neu entwickelten silberfreien Katalysatoren gegenüber dem Stand der Technik (Katalysatoren V1 bis V3) kann durch eine isotherme Reaktionsführung deutlich belegt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid bei Temperaturen von 200 bis 900°C und Drücken von 0,1 und 20 bar, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Katalysator, hergestellt durch Vereinigung von CuAl₂O₄ mit Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und Calcinieren bei Temperaturen von 300 bis 1300°C und Drücken von 0,1 bis 200 bar, einsetzt.
2. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Umsetzung von CuAl₂O₄, Zink, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium als Oxid oder Salz oder in elementarer Form verwendet.
3. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine BET-Oberfläche von 1 bis 350 m²/g hat.
4. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einen CuO-Gehalt von 0,1 bis 50 Gew.-% hat.
5. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das spinellbildende Metalloxid in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.
6. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität des Katalysators zwischen 0,01 und 0,8 ml/g liegt.
7. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Stickoxiden (NO_x) zwischen 0 und 50 Vol.-% liegt.
8. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der N₂O-Gehalt des Gasgemisches zwischen 0,01 und 65 Vol.-% liegt.

- Leerseite -